

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 666.973.2:666.972.1

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ЖИДКОГО СТЕКЛА, ПРИМЕНЯЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ВЯЖУЩЕГО ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ КОСТРОСОЛОМЕННЫХ ПЛИТ

Н.В. ДАВЫДЕНКО; канд. техн. наук, доц. А.А. БАКАТОВИЧ
(Полоцкий государственный университет)

Представлены результаты экспериментальных исследований по повышению нерастворимости жидкого стекла с целью обеспечения требуемых физико-механических характеристик теплоизоляционного материала на его основе. В качестве модифицирующих добавок для жидкого стекла предложено использовать гексафторсиликат натрия, известь, гипс, мел. Приведено описание методики определения водостойкости жидкого стекла. Проанализированы данные по испытаниям жидкого стекла с различным содержанием одно- и двухкомпонентных добавок. Рассмотрены химические реакции, происходящие в жидком стекле, модифицированном добавками. С учетом экологических и технологических аспектов производства теплоизоляционных плит установлено, что наиболее целесообразным для обеспечения высокой водостойкости жидкого стекла является использование двухкомпонентных добавок.

Введение. Для теплоизоляционных материалов на основе растительных отходов сельскохозяйственного производства, таких как костра конопли и льна, солома зерновых культур, стебли хлопчатника, наряду с применением акрила, латекса, ПВА и т.д. [1; 2] наиболее перспективно использование жидкого стекла в качестве вяжущего компонента. Жидкое стекло позволяет обеспечить низкую плотность утеплителя, существенно повысить огнезащитные свойства и стойкость к вредному воздействию мелких грызунов. Отсутствие отрицательного влияния жидкого стекла на организм человека дает возможность производить экологически чистый теплоизоляционный материал, не выделяющий вредных химических соединений в процессе эксплуатации.

В Республике Беларусь выпускают в основном натриевые жидкие стекла, в меньших масштабах – калиевые жидкие стекла, литиевые и жидкие стекла на основе четвертичного аммония производятся отдельными партиями по специальным заказам. Преимущественное производство натриевых жидких стекол по сравнению с другими видами жидких стекол объясняется большей доступностью сырья и низкой стоимостью при приемлемом уровне некоторых технических свойств стекла. К недостаткам жидкого стекла как клеящего вещества относится разрушение клеевого слоя во влажной атмосфере. Для устранения данного недостатка в работах [3; 4] в жидкое стекло предлагается вводить тростниковый сахар. Также согласно исследованиям [5; 6] использование таких органических добавок, как крахмал, технические лигносульфонаты, спиртодрожжевая бражка, позволяет повысить водостойкость и прочность склеивания жидкого стекла. В Белорусском государственном технологическом университете разработана технология получения и применения в качестве модифицирующей добавки гексафторсиликата натрия, синтезированного из фторсодержащих сточных вод абсорберов цеха химического полирования стеклоизделий, отличающегося низким содержанием несвязанного оксида кремния [7].

Водостойкость силикатных композиций, как правило, снижается с увеличением концентрации жидкого стекла. Это объясняется тем, что в процессе реакции взаимодействия щелочи с отвердителем большая часть щелочи остается свободной. В результате неравномерного протекания реакции в отдельных условиях образуются высокопрочные конгломераты, придающие системе в целом высокую механическую прочность. При увлажнении эти конгломераты разъединяются, и материал оказывается неводостойким. При высокой вязкости жидкого стекла затрудняется диффузия отвердителя в силикатные массы. Таким образом, для обеспечения водостойкости силикатных композиций необходимо присутствие отвердителя и применение жидкого стекла невысокой плотности [8].

Для получения силикатных масс наибольшей прочности необходимо, чтобы наполнитель состоял из фракций крупных и мелких зерен. При этом образующийся минеральный остов обладает наибольшей плотностью. Прочность силикатных масс также повышается, если зерна наполнителя имеют острые углы и шероховатую поверхность, так как благодаря этому жидкое стекло лучше сцепляет их друг с другом [9]. Данному требованию вполне отвечают растительные отходы сельскохозяйственного производства – рубленая солома зерновых культур и костра льна.

В Полоцком государственном университете разработан теплоизоляционный материал на основе смеси рубленой ржаной соломы и костры льна с применением жидкого стекла в качестве вяжущего [10]. По результатам комплекса исследований и проведенных натурных испытаний зарегистрированы технические условия ТУ ВУ 300220696.060-2011 [11].

Теплоизоляционные плиты в процессе эксплуатации периодически могут находиться в условиях повышенной влажности воздуха или подвергаться увлажнению в результате нарушения сплошности и протечек покрытия кровли или вентилируемых фасадов. Для обеспечения долговечности костросоломенных плит в таких условиях эксплуатации, в первую очередь, необходимо обеспечить водостойкость жидкого стекла как вяжущего материала. Из опытных данных [12; 13] следует, что повышение водостойкости жидкого стекла достигается не только введением добавок, но и значительное влияние на данный показатель оказывает модуль жидкого стекла, а также температура и условия твердения.

Методика эксперимента. Растворимость жидкого стекла определяли методом высушивания с использованием фланелевой ткани. Образцы фланелевой ткани размером 100×100 мм пропитывали вяжущим, высушивали в сушильном шкафу при температуре 80...110 °С. По достижении постоянной массы образцы охлаждали и погружали в емкость с водой с температурой 20 ± 5 °С. Через 2 часа образцы фланели с вяжущим извлекали из емкости. Для удаления излишков воды ткань подвешивали в свободном состоянии на 30 минут. После чего образцы фланели помещали в сушильный шкаф и по достижении постоянной массы ткань взвешивали. Далее образцы вновь погружали в емкость с водой, высушивали и взвешивали. Количество опытов определялось постоянством массы трех последовательно высушенных образцов фланели. Изменение массы образцов выражали в процентах. По величине изменения массы пропитанных образцов фланели до и после вымачивания и высушивания определяли относительный показатель растворимости вяжущего и нерастворимый остаток (водостойкость).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В исследованиях применяли натриевое жидкое стекло с модулем 2,9. Образцы сначала выдерживали в закрытой емкости 6 часов, а затем высушивали при температуре 80...110 °С для обеспечения аналогичных условий сушки костросоломенных блоков на жидком стекле. В таблице приведены результаты водостойкости жидкого стекла, содержащего добавки гексафторсиликата натрия, извести, гипса и мела.

Водостойкость жидкого стекла, содержащего добавки

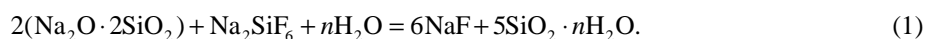
Добавка	Количество добавки, %	Нерастворимый остаток по массе, %, после количества циклов испытаний			
		1	2	3	4
Гексафторсиликат натрия	2	83	76	72	71
	4	87	80	76	76
	6	91	86	83	82
	8	94	90	87	86
	10	96	92	90	89
Известь	2	77	66	61	58
	4	83	73	67	64
	6	86	77	72	69
	8	90	83	78	76
	10	92	86	83	80
Гипс	2	86	76	70	67
	4	89	81	76	74
	6	91	85	81	78
	8	95	90	87	86
	10	96	94	91	90
Мел	2	67	51	43	41
	4	76	60	52	49
	6	81	67	59	56
	8	86	73	65	62
	10	88	77	71	69
Мел + гипс	2	89	83	79	77
	4	91	85	82	80
	6	93	88	86	84
	8	95	92	89	88
	10	97	94	91	90
Известь + гипс	2	91	86	82	81
	4	93	89	86	85
	6	95	92	89	88
	8	97	95	93	92
	10	98	97	96	95

Полученные образцы (см. таблицу) испытывали через 1 сутки после изготовления при полном высыхании. Жидкое стекло без добавок после первого цикла подвергалось значительному растворению, а нерастворимый остаток по массе составлял 24 %. После второго цикла испытаний твердая фаза жидкого стекла незафиксирована.

При введении 2 % гексафторсиликата натрия в жидкое стекло растворимость снижается и после четырех циклов испытаний составляет 29 %. Содержание 6 % гексафторсиликата натрия в жидком стекле приводит к образованию водостойкого остатка, превышающего на 15 % остаток, получаемый при введении 2 % добавки. В этом случае растворимость жидкого стекла уменьшается на 38 %. Введение Na_2SiF_6 в количестве 10 % вызывает повышение нерастворимого остатка на 25 % по сравнению с минимальной дозировкой гексафторсиликата натрия в жидком стекле.

Введение гексафторсиликата натрия, особенно при дозировке 8...10 %, вызывает увеличение вязкости через 30...35 минут с последующим достаточно быстрым твердением жидкого стекла. Следует также отметить достаточно низкую растворяемость гексафторсиликата натрия как в воде, так и в жидком стекле. В результате имеет место равномерное распределение частиц Na_2SiF_6 в массиве жидкого стекла.

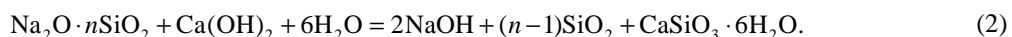
Таким образом, можно предположить, что при взаимодействии жидкого стекла с гексафторсиликатом натрия реакция происходит по уравнению [14]:



Согласно реакции в результате взаимодействия гексафторсиликата натрия и жидкого стекла образуются конечные продукты реакции в виде NaF и SiO_2 .

Добавка извести в количестве 2 % приводит к образованию небольшого водостойкого остатка при растворимости, равной 42 % по массе. Присутствие извести в количестве 6 % приводит к возрастанию водостойкого остатка жидкого стекла на 19 % по сравнению с остатком, содержащим 2 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Растворимость жидкого стекла при содержании 10 % извести в 2,1 раза ниже, чем при введении 2 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а нерастворимый остаток увеличивается на 38 %.

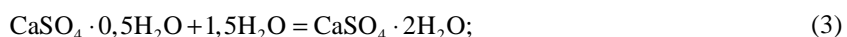
При дозировке $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве 6...10 % через 40...60 минут наблюдается начало повышения вязкости жидкого стекла с дальнейшим ускорением твердения, что, вероятно, является результатом химической реакции, происходящей по уравнению [15]:



Как видно из приведенного уравнения, в результате взаимодействия жидкого стекла и гидроксида кальция образуется гидросиликат кальция.

При введении 6 % CaSO_4 в жидкое стекло нерастворимый остаток возрастает на 16 % относительно остатка с добавкой 2 % гипса. Увеличение водостойкого остатка по массе на 34 % по сравнению с образцами, содержащими минимальное количество добавки, обеспечивается при дозировке гипса в количестве 10 %.

Содержание гипса в количестве 2...4 % практически не влияет на повышение вязкости жидкого стекла в период времени изготовления образцов. При повышении дозировки гипса до 8...10 % уже через 10...15 минут после введения гипса происходит быстрое повышение вязкости с дальнейшим переходом в гелеобразную массу. С гипсом процесс схватывания и твердения жидкого стекла протекает значительно быстрее, что объясняется гидратацией CaSO_4 и, следовательно, обезвоживанием щелочного силиката [6]. Данные химические процессы протекают по следующим уравнениям:



Максимальная дозировка мела, составляющая 10 %, позволяет уменьшить растворимость жидкого стекла на 47 % по сравнению с минимальным процентом вводимого вещества и увеличить нерастворимый остаток на 68 %. При содержании 6 % мела водостойкий остаток оказывается на 37 % больше остатка, образуемого при введении 2 % добавки.

При дозировке мела от 2 до 10 % от массы жидкого стекла не отмечается быстрых изменений вязкости, как в случаях с выше рассмотренными добавками. При замешивании жидкого стекла с тонко-

измельченным порошком мела образуется пастообразная масса, которая, находясь на воздухе, постепенно превращается в твердый монолитный камень [12] по следующему химическому уравнению:



Таким образом, твердение смеси жидкого стекла с углекислым кальцием объясняется образованием силиката кальция и выделением коллоидного кремнезема.

С введением 2 % двухкомпонентной добавки мела и гипса при соотношении компонентов 1:1 уменьшается растворимость жидкого стекла до 23 %. Присутствие двухкомпонентной добавки мела и гипса в количестве 6 % приводит к незначительному возрастанию нерастворимого остатка по массе на 9 % по сравнению с получаемым остатком при введении 2 % добавки в жидкое стекло. Содержание максимального количества добавки $\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4$ в жидком стекле увеличивает водостойкий остаток на 17 % относительно остатка, образуемого при минимальной дозировке мела и гипса, а растворимость жидкого стекла уменьшается в 2,3 раза.

В процессе перемешивания жидкого стекла с двухкомпонентными добавками сначала вводили мел или известь, а затем гипс. Следует отметить, что при использовании двухкомпонентной добавки извести и гипса при соотношении компонентов 1:1 уже в количестве 2 % происходит образование значительного количества водостойкого остатка при снижении растворимости до 19 %. При содержании двухкомпонентной добавки извести и гипса в количестве 6 % растворимость жидкого стекла снижается на 37 % по сравнению с минимальным количеством вводимой добавки. Введение 10 % $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$ приводит к формированию нерастворимого остатка, на 17 % превышающего по массе остаток жидкого стекла, образующегося в присутствии 2 % извести и гипса.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют, что наиболее эффективными добавками для получения водостойкого жидкого стекла с модулем 2,9 являются гексафторсиликат натрия, гипс, двухкомпонентные добавки извести и гипса, а также мела и гипса. Оптимальное количество вводимых добавок составляет 8...10 %. При таких дозировках растворимость жидкого стекла с добавкой Na_2SiF_6 составляет не более 14 % с образованием водостойкого остатка в количестве 86...89 %. Введение гипса позволяет получить водостойкий остаток, равный 86...90 % по массе. Двухкомпонентная добавка гипса и мела повышает водостойкость жидкого стекла до 88...90 %, а добавка извести и гипса – до 92...95 %.

Однако при выборе добавки следует учитывать, что количество вводимого гексафторсиликата натрия исходя из санитарных норм и экологической безопасности [7] ограничено и составляет не более 10 % от массы жидкого стекла по сухому веществу. Применение в качестве добавки одного только гипса с учетом быстрого вступления в химическую реакцию и, как результат, перехода жидкого стекла в гелеобразное состояние делает технологически невыполнимым равномерное распределение вяжущего по всему объему костросоломенной смеси на этапе перемешивания. Таким образом, исходя из показателя водостойкости для жидкого стекла с модулем 2,9 наиболее целесообразным является применение двухкомпонентных добавок $\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмова, В.М. Исследование и разработка технологии изготовления плит из стеблей хлопчатника: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.М. Курдюмова. – Л., 1981. – 21 с.
2. Смирнова, О.Е. Теплоизоляционные материалы на основе костры льна: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / О.Е. Смирнова; Новосибирский гос. архит.-строит. ун-т. – Новосибирск, 2007. – 18 с.
3. О влиянии некоторых технологических параметров приготовления жидкостекольных целлюлозосодержащих композиций на водостойкость / В.В. Лисовский [и др.] // Пластические массы. – 1997. – № 4. – С. 23–25.
4. Friedeman, W. // Glasstechn. Ber. – 1985. – Vol. 58, № 11. – P. 315–319.
5. Способ корректирования состава древесно-минеральной смеси: а. с. 1571023 СССР, МКИ C04 B18/24 / А.С. Щербаков, Л.В. Гольцова; опубл. // Открытия. Изобрет. – 1990. – № 22.
6. Арбузов, В.В. Композиционные материалы из лигнинных веществ / В.В. Арбузов. – М.: Экология, 1991. – 208 с.
7. Дубовская, Л.Ю. Разработка композиционного материала целевого назначения на основе мягких отходов деревообработки и модифицированного жидкого стекла: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.05 / Л.Ю. Дубовская; Белорус. гос. технолог. ун-т. – Минск, 2008. – 19 с.

8. Власенко, П.И. Минеральное связующее для отделочных материалов по древесине / П.И. Власенко, В.М. Кулик // Деревообработка. – 1989. – № 12. – С. 6–23.
9. Шульце, В. Растворы и бетоны на цементных вяжущих / В. Шульце, В. Тишер, В. Эттель. – М.: Стройиздат, 1990. – 240 с.
10. Сырьевая смесь для получения теплоизоляционного материала: пат. 14140 Респ. Беларусь, МПК(2009) С 04В 28/00, С 08В 18/04 / А.А. Бакатович, Н.В. Давыденко; заявитель Полоц. гос. ун-т. – № а 20091414; заявл. 10.05.2009; опубл. 30.04.2011 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 2. – С. 90.
11. Плиты костросоломенные строительные теплоизоляционные. Технические условия ТУ ВУ 300220696.060-2011. – Введено 12.03.2012. – 2011. – 12 с.
12. Бабушкина, М.И. Жидкое стекло в строительстве / М.И. Бабушкина. – Кишинев: Изд-во «КАРТЯ МОЛДОВЕНЯСКЭ», 1971. – 215 с.
13. Жилин, А.И. Растворимое стекло, его свойства, получение, применение / А.И. Жилин. – М.: Гос. объединенное науч.-техн. изд-во, 1939. – 96 с.
14. Глуховский, В.Д. Грунтосиликаты / В.Д. Глуховский. – Киев: Гос. изд-во лит. по строительству и архитектуре УССР, 1959. – 127 с.
15. Разработать и внедрить ускоритель твердения из кубовых остатков производства малеинового ангидрида для жидкостекольных композиций: отчет о НИР (заключ.) / Всесоюз. науч.-исслед. ин-т по защите металлов от коррозии; рук. А.А. Козлов; исполн.: Н.И. Пучков, А.И. Балабанов. – ВНИИЦентр., 1985. – 52 с. – № ГР 01850059573. – Инв. № 02870039881.

Поступила 04.06.2015

**IMPROVEMENT OF WATER-RESISTING PROPERTIES OF LIQUID GLASS
APPLIED AS A BINDING AGENT FOR HEAT-INSULATING
STRAW-BOOM PLATES MANUFACTURING**

N. DAVYDENKO, A. BAKATOVICH

The article provides the results of experimental studies of improvement of liquid glass insolubility to provide a heat-insulating material with required physical and mechanical properties on its basis. Sodium flourosilicate, lime, gypsum, chalk are to be used as modifying agents for liquid glass. A method of water-resisting properties of liquid glass testing is described in the article as well. Test results of liquid glass with different rate of single- and two-component additives are analyzed. Chemical reactions in liquid glass with modified agents are studied. It is found out that two-component additives provide liquid glass with high water-resisting properties better. Ecological and technological aspects of heat-insulating slabs manufacturing have been taken into account.